PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 5/333, B01J 21/06, 23/40, 23/36, 23/24 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/29365**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juli 1998 (09.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06858

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Dezember 1997 (09.12.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 54 391.6 27. Dezember 1996 (27.12.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HEINEKE, Daniel [DE/DE]; Lindenstrasse 24, D–67065 Ludwigshafen (DE). BAIER, Michael [DE/DE]; Berliner Strasse 14, D–68161 Mannheim (DE). DEMUTH, Dirk [DE/DE]; Friedrichring 14, D–68161 Mannheim (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, D–67317 Altleiningen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OLEFINS, IN PARTICULAR PROPYLENES, BY DEHYDROGENATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OLEFINEN, INSBESONDERE VON PROPYLEN, DURCH DEHYDRIERUNG

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing in particular propylene from propane or other olefinically unsaturated hydrocarbons, by dehydrogenating corresponding paraffinic hydrocarbons on a catalyst which contains an oxide of a transition metal belonging to group IV B of the periodic table of elements, such as TiO_2 or ZrO_2, and possibly at least one element from the elements of sub–group VIII, such as palladium, platinum or rhodium, and/or an element of sub–group VI, such as chromium, molybdenum or tungsten and/or rhenium and/or tin, as well as possibly a compound of an alkaline or alkaline earth metal, a compound of the third main or sub–group, or even zinc.

(57) Zusammenfassung

Verfahren insbesondere zur Herstellung von Propylen aus Propan oder anderen olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus entsprechenden Paraffinkohlenwasserstoffen durch Dehydrierung, an einem Katalysator, der ein Oxid eines Übergangsmetalles der Gruppe IV B des Periodensystems wie TiO_2 oder ZrO_2 sowie eventuell mindestens ein Element ausgewählt aus Elementen der VIII. Nebengruppe wie Palladium, Platin, Rhodium und/oder ein Element der sechsten Nebengruppe wie Chrom, Molybdän oder Wolfram und/oder Rhenium und/oder Zinn sowie eventuell eine Verbindung eines Alkali– oder Erdalkalimetalls, eine Verbindung der dritten Haupt– oder Nebengruppe oder Zink enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Olefinen, insbesondere von Propylen, durch Dehydrierung

Beschreibung

Propylen wird gegenwärtig im wesentlichen aus dem beim Steamcracking von leichtem Naphtha anfallenden Produktgemisch gewonnen. Wirtschaftliche und andere Gründe machen eine Flexibilisierung der Rohstoffbasis wünschenswert. Eine Alternative zur Gewinnung von Propylen ist die Dehydrierung von Propan.

Auf nichtoxidativem Weg kann Propylen durch Dehydrierung von Propan an Edelmetall-Katalysatoren wie Pt/Al_2O_3, $Pt/Sn/Al_2O_3$ oder an edelmetallfreien Katalysatoren wie Cr/Al_2O_3 erhalten werden. Die Umsetzung ist stark endotherm und läuft nur bei hoher Temperatur mit befriedigender Geschwindigkeit ab. Dabei werden Nebenreaktionen begünstigt, z.B. Abbau des Propans zu Ethylen und Methan; gleichzeitig wird Ethylen durch den bei der Dehydrierung freigesetzten Wasserstoff hydriert. Die Selektivität der Umsetzung nimmt wegen der nebenproduktabhängigen Konkurrenzreaktionen mit steigendem Umsatz stark ab, was die technische Durchführbarkeit des Verfahrens infragestellt. Nebenreaktionen führen außerdem zur Verkokung der verwendeten Katalysatoren, die nach relativ kurzen Betriebszeiten regeneriert werden müßten.

Zur technischen Reife ist ein Verfahren gelangt, in dem bei niedrigem Druck und relativ hoher Temperatur gearbeitet und der Katalysator kontinuierlich mit Luftsauerstoff regeneriert wird (Energy Prog. (1986), 6(3) 171-6 und Chem. Eng. Today, Copying Uncertainty, Aust. Chem. Eng. Conf. 11th (1983), 663- 71). Das Verfahren kann mit Pt/Al_2O_3-Katalysatoren in einem Wanderbett bei 600-700°C und einem Druck von 2-5 bar ausgeübt werden.

Bei dem in WO 9523123 beschriebenen Verfahren werden Cr/Al_2O_3-Katalysatoren verwendet, die cyclisch, d.h. im Regenerativ-Verfahren betrieben werden. Dabei wird mit der Abwärme, die beim Abbrennen des Kohlenstoffs frei wird, das Propan vorgeheizt. $Pt/Sn/Al_2O_3$-Katalysatoren sind bekannt aus Shiyou Huagong (1992), 21(8), 511-515. Dort ist auch beschrieben, daß diese Katalysatoren mit Kalium oder Magnesium dotiert werden können. Durch Dotierung mit Zinn soll die Desaktivierung trotz Verkokung verlangsamt werden (Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 88, 519-24).

Oxidische Katalysatoren mit redoxaktiven Elementen, die nicht in ihrer niedrigsten Oxidationsstufe vorliegen, beschreibt EP-A-403 462.

Die Dehydrierung von Propan mit Zeolithen vom ZSM-5-Typ ist ebenfalls bekannt. Werden diese Zeolithe mit Zink dotiert, so hat dies Einfluß auf das Säure-Basen-Verhalten der Zeolithe: Crackreaktionen sollen weitgehend unterdrückt werden (J. Chin. Inst. Chem. Eng. (1990), 21(3), 167-72).

Die bekanntgewordenen Verfahren haben vor allem den Nachteil, daß mit steigendem Umsatz die Selektivität stark nachläßt. Außerdem müssen die Katalysatoren häufig regeneriert werden,was äußerst nachteilig für ein technisches Verfahren ist.

Die Erfindung löst die Aufgabe, den vorgenannten Nachteilen abzuhelfen und Katalysatoren bereitzustellen, die ein Verfahren zur Herstellung insbesondere von Propylen und anderen niedermolekularen Olefinen durch Dehydrierung entsprechender Paraffinkohlenwasserstoffe ermölgichen und auch bei hohem Umsatz hohe Selektivität erzielen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von Katalysatoren auf Basis von keramischen Oxiden der IV. Nebengruppe des PS der Elemente, die ein dehydrieraktives Element und eventuell weitere Elemente enthalten können.

Als keramisches Oxid eignen sich insbesondere Zirkonoxid (ZrO_2) und Titanoxid (TiO_2). Das keramische Oxid kann mit einem Metall der VI. und VIII. Nebengruppe dotiert sein. Als dehydrieraktive Elemente sind vor allem Metalle der VIII. Haupt- oder Nebengruppe geeignet, wobei sich insbesondere die Edelmetalle Platin und Palladium eignen, bevorzugt Platin.

Wenn ein Edelmetall als dehydrieraktives Element verwendet wird, können zusätzlich Metalle eingesetzt werden, die das Sintern des Edelmetalls verlangsamen können, wie Re, Ir und Sn, insbesondere Re und Sn.

Als weitere Elemente kommen solche infrage, von denen bekannt ist, daß sie die Azidität der Katalysatoroberfläche beeinflussen oder Edelmetalle gegen Sintern stabilisieren können. Solche weiteren Elemente sind alle Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe, d.h. Li, Na, K, Rb, Cs einerseits und Mg, Ca, Sr und Ba andererseits. Als Elemente der 3. Nebengruppe kommen insbesondere Y und

La sowie Seltenerd-Elemente infrage. Als wirksam hat sich auch Zink erwiesen.

Die Verwendung der keramischen Oxide der IV. Nebengruppe ist für die Zweck der Erfindung wesentlich, während die anderen Bestandteile lediglich für die Grundreaktion von Bedeutung sind und unterstützend wirken. So können anstelle eines Edelmetalls auch andere dehydrieraktive Metalle, zum Beispiel der VI. Nebengruppe, insbesondere mit Chrom oder Molybdän zugegen sein.

Wesentlich für die Erfindung ist, daß die kristalline Phase des Zirkonoxids unter den Bedingungen der Dehydrierung stabil ist. Geht man von tetragonalem ZrO_2 aus, so kann dies durch die Dotierung mit La oder Y unterstützt werden.

Gegenüber den bekannten Katalysatoren weisen die erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Dehydrierung von Propan zu Propylen den Vorteil höherer Selektivität bei gleichzeitig höherem Umsatz auf. Außerdem erweist sich als Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren ohne zusätzlichen Wasserstoff betrieben werden können, der sonst zur Unterdrückung der Verkokung eingesetzt werden müßte. Weitere Vorteile sind ihre hohe mechanische Festigkeit, hohe Standzeit und leichte Formgebung.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können amphotere Oxide des Zirkons und des Titans oder deren Mischungen oder geeignete Vorprodukte (Precursoren) eingesetzt werden, die sich durch Calcinieren in die Oxide umwandeln lassen.

Das Herstellverfahren kann nach bekannten Vorbildern gewählt werden, zum Beispiel nach dem Sol-Gel-Verfahren, Fällung der Salze, Entwässern der entsprechenden Säuren, Trockenmischen, Aufschlämmen oder Sprühtrocknen.

Die Dotierung mit einer basischen Verbindung kann entweder während der Herstellung, zum Beispiel durch gemeinsames Fällen oder nachträglich durch Tränken des keramischen amphoteren Oxids mit einer Verbindung der betreffenden Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung etc. erfolgen.

Der dehydrieraktive Bestandteil wird in der Regel durch Tränkung mit einer geeigneten Verbindung des betreffenden Elements aufgebracht. Eine solche Verbindung wird so gewählt, daß sie sich durch Calcinieren in das entsprechende Metalloxid umwandeln läßt. Statt durch Tränkung kann die dehydrieraktive Komponente aber auch durch andere Verfahren wie beispielsweise Aufsprühen erfolgen. Geeignete Metallsalze sind z.B. die Nitrate, Acetate und

Chloride der entsprechenden Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der verwendeten Metalle. Bevorzugt werden H_2PtCl_6 oder $Pt(NO_3)_2$ für Platin und $Cr(NO_3)_3$ oder $(NH_4)_2CrO_4$ für Chrom eingesetzt. Geeignete Precursoren im Falle der Verwendung von Edelmetallen als dehydrieraktive Komponente sind auch die entsprechenden Edelmetallsole, die nach einem der bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Reduktion eines Metallsalzes in Gegenwart eines Stabilisators wie PVP mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden können. Die Herstellung wird in DE 195 00 366 ausführlich behandelt.

Der Katalysator kann fest angeordnet oder z.B. in Form eines Wirbelbetts verwendet werden und eine entsprechende Gestalt haben. Geeignet sind z.B. Formen wie Splitt, Tabletten, Monolithe, Kugeln oder Extrudate (Stränge mit entsprechendem Querschnitt wie Wagenrad, Stern, Ring).

Der Gehalt an Alkali-, Erdalkalimetall oder an einem Metall der dritten Haupt- oder Nebengruppe oder einem seltenen Erdmetall oder Zink liegt im bei bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-%. Als Alkali- und Erdalkalimetallprecursor verwendet man zweckmäßig Verbindungen, die sich durch Calcinieren direkt in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind zum Beispiel Hydroxid, Carbonat, Oxalat, Acetat oder gemischte Hydroxycarbonate.

Wird der keramische Träger zusätzlich oder ausschließlich mit einem Metall der dritten Haupt- oder Nebengruppe dotiert, so sollte man auch in diesem Fall von Verbindungen ausgehen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Wird Lanthan verwendet, so sind beispielsweise Lanthan-Oxid-Carbonat, $La(OH)_3$ $La_3(CO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ oder Lanthanverbindungen die organische Anionen enthalten, wie La-Acetat, La-Formiat oder La-Oxalat geeignet.

Der Gehalt der Katalysatoren an einer dehydrieraktiven Komponente beträgt bis zu 10 Gew.-%. Es können auch Katalysatoren verwendet werden, die kein dehydrieraktives Element enthalten. Wird der Katalysator mit einem dehydrieraktiven Element der VIII. Nebengruppe als dehydrieraktivem Element dotiert, so beträgt der Gehalt 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0.2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.5 bis 2 Gew.-%. Wird der Katalysator mit einem Edelmetall als dehydrieraktive Komponente dotiert, so beträgt der Gehalt 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.2 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.5 bis 1.5 Gew.-%.

Die Katalysatoren weisen eine BET-Oberfläche von bis zu 500 m^2/g oder mehr, bevorzugt von 10-300 m^2/g, besonders bevorzugt von 20-100 m^2/g auf. Das Porenvolumen liegt in Regel zwischen 0.1 und 1 ml/g, bevorzugt von 0.15 bis 0.6 ml/g, besonders bevorzugt von 0.2 bis 0.4 ml/g. Der mittlere, durch Hg-Penetrationsanalyse bestimmbare Porendurchmesser liegt zwischen 0.008 und 0.06 µm, bevorzugt zwischen 0.01 und 0.04 µm.

Die Propan-Dehydrierung wird bei Temperaturen von 300-800°C, bevorzugt 450-700°C,und bei Drücken von 10 mbar bis 100 bar, bevorzugt 100 mbar bis 40 bar mit einer WHSV (Weight Hourly Space Velocity; in $[(g\ Edukt)\cdot(g\ Kat)^{-1}\cdot h^{-1}]$) von 0.01 bis 100, bevorzugt 0.1 bis 20 durchgeführt. Neben dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff können Verdünnungsmittel wie beispielsweise CO_2, N_2, Edelgase oder Dampf zugegen sein. Gegebenenfalls, d.h bei scharfen Reaktionsbedingungen kann zum Kohlenwasserstoffstrom Wasserstoff zugegeben werden, wobei das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffstrom von 0.1 bis 100 bevorzugt von 1-20 betragen kann. Der zugesetzte Wasserstoff dient dazu, den auf der Oberfläche des Katalysators durch Verkokung entstehenden Kohlenstoff zu entfernen.

Neben der kontinuierlichen Zugabe eines Gases, welches die Verkokung während der Reaktion verhindert, gibt es die Möglichkeit, den Katalysator durch Überleiten von Wasserstoff oder Luft von Zeit zu Zeit zu regenerieren. Die Regenerierung selbst findet bei Temperaturen im Bereich 300-900°C, bevorzugt 400-800°C mit einem freien Oxidationsmittel, vorzugsweise mit Luft oder in reduktiver Atmosphäre vorzugsweise mit Wasserstoff statt. Die Regenerierung kann bei Unterdruck, atmosphärischem Druck oder Überdruck betrieben werden. Bevorzugt sind Drucke im Bereich 500 mbar bis 100 bar.

Beispiele:

Katalysatorherstellung:

Beispiel 1-4

Zu einer Lösung von 24.85 g $ZrOCl_2\cdot H_2O$ und 1.33 g $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ in 50 ml Wasser wurde unter Rühren eine 4 M NH_3-Lösung gegeben, bis keine Niederschlagsbildung mehr zu beobachten war. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und 16 Stunden bei 120°C getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wurde in 50 ml einer 0.02 M $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung suspendiert und die überstehende Lösung bei 50°C eingedampft. Der Rückstand wurde 16 Stunden bei 120°C getrocknet und 4 Stunden bei 600°C calciniert. Der

fertige Katalysator enthielt 0.66% Chrom und 5.3% Lanthan. Die kristalline Phase der Zirkondioxide wurde röntgenographisch als überwiegend tetragonal bestimmt. Die Primärteilchengröße des Zirkondioxids wurde mit TEM zu etwa 5 nm bestimmt.

In Beispiel 1 wurde der frische Katalysator verwendet. Für Beispiel 2 wurde der gleiche Katalysator nach Regenerierung bei 500°C mit Luftsauerstoff verwendet. Für Beispiel 3 wurde der zum zweiten Mal, für Beispiel 4 zum dritten Mal mit Luftsauerstoff regenerierte Katalysator eingesetzt.

Beispiel 5 und 6

Ein Katalysator wurde durch Tränkung von ZrO_2 (Träger SN 9316335, Fa. Norton, 46 m^2/g, weitgehend monoklin) mit $Pt(NO_3)_2$ und $Sn(OAc)_2$ hergestellt. Der Pt-Gehalt betrug 1 Gew.-%, der Sn-Gehalt 0.5 Gew.-%. Der Katalysator wurde 3 Stunden bei 650°C calciniert.

Beispiel 7

Ein Katalysator wurde durch Tränkung eines weitgehend monoklinen ZrO_2 (Träger SN 9316321, Fa. Norton, 49 m^2/g) mit einer Lösung von 0.821 g $Cr(NO_3)_3 \times 9H_2O$ in 2.5 ml Wasser und anschließendes Tränken mit einer Lösung von 1.763 g $La(NO_3)_3$ in 2.5 ml Wasser hergestellt. Der Katalysator wurde 16 Stunden bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 500°C calciniert. Der fertige Katalysator wies einen Chrom-Gehalt von 0.9% und einen Lanthan-Gehalt von 4.5 Gew.-% auf.

Vergleichsversuche V1 - V4

Die Vergleichskatalysatoren (V1: 10% Cr/Al_2O_3, V2: 1% Cr/Al_2O_3 und V3: 5% Cr/Al_2O_3) wurden durch Tränkung von α-Al_2O_3 (9.5 m^2/g) mit unterschiedlichen Mengen $Cr(NO_3)_3$ hergestellt. Diese Katalysatoren wurden 6 Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 500°C calciniert. Der Vergleichskatalysator V4 wurde durch Tränkung des gleichen Al_2O_3-Trägers mit $Pt(NO_3)_2$ hergestellt. Der Katalysator wurde 16 Stunden bei 120°C getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 500°C calciniert.

Dehydrierung

Die Dehydrierung wurde in einem Mikrofestbett-Pulsreaktor bei einer Temperatur von 500°C durchgeführt. Dabei wurden etwa 0.6 g des Katalysators in ein Mikrofestbett eingewogen und pulsierend d.h. mit einem regelmäßig unterbrochenen Strom von einem Propangas ohne Zusatz von Wassrestoff (ohne H_2) bei atmosphärischem

Druck beaufschlagt. Die Reaktionsprodukte wurden für jeden Puls mittels on-line GC quantitativ erfaßt. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Propan-Pulsen (ca. 1,5 min Abstand) strömte Helium-Trägergas durch den Reaktor.

Ein einzelner Puls enthielt ca. 100 µl Propan. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases betrug ca. 21,5 ml/min. Die Verweilzeit betrug je nach Schütthöhe des Katalysators (10bis 25 mm) etwa 1 bis 2 Sekunden. Die Belastung des Katalysators WHSV; siehe oben) während eines Pulses betrug, ebenfalls in Abhängigkeit von der Schütthöhe, 1.7 bis 3.4. Die erzielten Ergebnisse können Tabelle 1 entnommen werden und beziehen sich auf den maximal erreichten Umsatz.

Tab. 1:

Katalysatorleistung bei Propan-Dehydrierung im Pulsreaktor

Beispiel	Katalysator	Verweilzeit [s]	Schütthöhe	A [%]	U [%]	Sel. [%]
1	La/Cr/ZrO_2	0.8	15 mm	50	54	92
2	La/Cr/ ZrO_2	0.8	15 mm	49	53	92
3	La/Cr/ ZrO_2	0.8	15 mm	47	51	92
4	La/Cr/ ZrO_2	0.8	15 mm	49	53	92
5	1% Pt/0.5% Sn/ ZrO_2	1.2	23 mm	49	53	92
6	1% Pt/0.5% Sn/ ZrO_2	1.2	23 mm	43	44	97
7	La/Cr/ ZrO_2	1.3	24 mm	35	36	96
V 1	10 % Cr/Al_2O_3	1.3	25 mm	25	26	96
V 2	1% Cr/ Al_2O_3	1.3	24 mm	14	18	79
V 3	5 % Cr/ Al_2O_3	1.2	23 mm	22	23	95
V 4	1 % Pt/ Al_2O_3	1.3	24 mm	5	59	9

Es ist darauf hinzuweisen, daß der gegenüber der Gleichgewichtslage (500°C) wesentlich höheren Umsatz durch den Pulsbetrieb Pulsfahrweise erzielt wird, bei dem sich aufgrund der kurzen Verweilzeit und dem Abstand von etwa 1.5 min zwischen den Pulsen kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dennoch gestattet diese Methode eine gute Vergleichbarkeit der Selektivität bei hohem Umsatz.

Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren werden bei gleicher Temperatur höhere Umsätze als bei den Vergleichskatalysatoren bei vergleichbar hoher Selektivität erzielt. Die Ausbeuten liegen deshalb bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren signifikant höher als bei den Vergleichskatalysatoren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Olefinen mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen in der längsten Kette durch Dehydrierung entsprechender Paraffinkohlenwasserstoffe an einem Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator eingesetzt wird, der ein Oxid eines Elements der Gruppe IV B des Periodensystems enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator eingesetzt wird, der ferner mindestens ein Element ausgewählt aus Elementen der VIII. Nebengruppe und/oder ein Element der sechsten Nebengruppe und/oder Rhenium und/oder Zinn und/oder eine Verbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, eine Verbindung der dritten Haupt- oder Nebengruppe und/oder Zink enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Propylen aus Propan gewonnen wird.

4. Katalysator insbesondere zur Herstellung von Propylen aus Propan oder anderen olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen durch Dehydrierung, enthaltend ein Oxid eines Elements der Gruppe IV B des Periodensystems.

5. Katalysator nach Anspruch4, enthaltend ferner mindestens ein Element ausgewählt aus Elementen der achten Nebengruppe und/oder ein Element der sechsten Nebengruppe und/oder Rhenium und/oder Zinn und/oder eine Verbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls und/oder eine Verbindung der dritten Haupt- oder Nebengruppe und/oder Zink.

6. Katalysator nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kristalline Modifikation des Übergangsmetalloxids zu mehr als 90% aus einer einheitlichen Phase besteht.

7. Katalysator nach Anspruch 4 oder 5, enthaltend Zirkonoxid.

8. Katalysator nach Anspruch7, enthaltend Zirkonoxid in der tetragonalen Modifikation.

9. Katalysator nach Anspruch 4 oder 5, enthaltend Titanoxid.

10. Katalysator nach Anspruch 4 oder 5, enthaltend 0.005 bis 5 Gew.-% Palladium, Platin, Rhodium und/oder Rhenium.

11. Katalysator nach Anspruch 4 oder 5, enthaltend als Alkalimetall Natrium oder Kalium.

12. Katalysator nach Anspruch 4 oder 5, enthaltend als Verbindung der dritten Haupt- oder Nebengruppe eine Lanthan-, Yttrium-, Gallium-, Indium- oder Thalliumverbindung.

13. Katalysator nach Anspruch 4 oder 5, enthaltend als Verbindung der sechsten Nebengruppe eine Chrom- und/oder Wolframverbindung.

14. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch eine BET-Oberfläche zwischen 10 und 500 m^2/g.

15. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 14, gekennzeichnet durch Poren einer Weite von 2 bis 60 nm, wobei mindestens 10% der Poren eine Weite von mehr als 20 nm aufweisen und das spezifische Porenvolumen 0.1 bis 1 ml/g beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. ational Application No
PCT/EP 97/06858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C5/333 B01J21/06 B01J23/40 B01J23/36 B01J23/24

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 421 888 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS) 31 August 1937 see claims	1,4,7,9
X	US 2 098 959 A (F. E. FREY ET AL) 16 November 1937 see claims	1,4,7,9, 13
X	US 2 375 021 A (J. C. MORELL) 1 May 1945 see claims	1,4,7,9
X	BE 809 873 A (INSTITUL DE CERCETARI SI PROIECTARI TEHNCLOGICE PENTEU RAFINARII SI ..) 16 May 1974 see claims	1,4,9, 11,13

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 April 1998	23/04/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Geyt, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. ...ational Application No
PCT/EP 97/06858

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 559 509 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 8 September 1993 see page 3, line 11 - line 34	1-15
X	EP 0 441 430 A (SNAMPROGETTI) 14 August 1991 see claims	4,9,10
X	EP 0 730 906 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 11 September 1996 see claims	4,5,9,10
X	WO 90 06907 A (LINDE AG ;MEERN BV ENGELHARD DE (NL)) 28 June 1990 see claims	1-5,7,13
X	WO 89 04717 A (VEBA OEL AG) 1 June 1989 see claims	1-5,9,13

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No
PCT/EP 97/06858

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 421888 A		NONE	
US 2098959 A	16-11-37	NONE	
US 2375021 A	01-05-45	NONE	
BE 809873 A	16-05-74	NONE	
EP 0559509 A	08-09-93	FR 2688000 A	03-09-93
		CA 2090827 A	03-09-93
		MX 9301128 A	01-09-93
		US 5436383 A	25-07-95
EP 0441430 A	14-08-91	IT 1238085 B	05-07-93
		CA 2035798 A	08-08-91
		CN 1055303 A,B	16-10-91
		DE 69101452 D	28-04-94
		DE 69101452 T	25-08-94
		LT 1617 A,B	25-07-95
		NO 300670 B	07-07-97
		RU 2015726 C	15-07-94
		US 5143886 A	01-09-92
EP 0730906 A	11-09-96	JP 9029095 A	04-02-97
WO 9006907 A	28-06-90	DE 3841800 A	13-06-90
		CA 2005244 A	12-06-90
		EP 0448584 A	02-10-91
		ES 2044545 T	01-01-94
		JP 5502436 T	28-04-93
		SU 1836140 A	23-08-93
		US 5378350 A	03-01-95
WO 8904717 A	01-06-89	DE 3739002 A	24-05-89
		AU 2619388 A	14-06-89
		CA 1331174 A	02-08-94
		DE 3869599 D	30-04-92
		EP 0371152 A	06-06-90
		EP 0342218 A	23-11-89
		FI 893423 A,B,	14-07-89

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/06858

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8904717 A		JP 2502180 T	19-07-90
		MX 13817 A	01-11-93
		NO 174837 B	11-04-94
		US 5013706 A	07-05-91
		US 5053580 A	01-10-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. .ationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06858

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C5/333 B01J21/06 B01J23/40 B01J23/36 B01J23/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BE 421 888 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS) 31.August 1937 siehe Ansprüche ---	1,4,7,9
X	US 2 098 959 A (F. E. FREY ET AL) 16.November 1937 siehe Ansprüche ---	1,4,7,9, 13
X	US 2 375 021 A (J. C. MORELL) 1.Mai 1945 siehe Ansprüche ---	1,4,7,9
X	BE 809 873 A (INSTITUL DE CERCETARI SI PROIECTARI TEHNCLOGICE PENTEU RAFINARII SI ..) 16.Mai 1974 siehe Ansprüche --- -/--	1,4,9, 11,13

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6.April 1998	23/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Geyt, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06858

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 559 509 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 8.September 1993 siehe Seite 3, Zeile 11 - Zeile 34	1-15
X	EP 0 441 430 A (SNAMPROGETTI) 14.August 1991 siehe Ansprüche	4,9,10
X	EP 0 730 906 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 11.September 1996 siehe Ansprüche	4,5,9,10
X	WO 90 06907 A (LINDE AG ;MEERN BV ENGELHARD DE (NL)) 28.Juni 1990 siehe Ansprüche	1-5,7,13
X	WO 89 04717 A (VEBA OEL AG) 1.Juni 1989 siehe Ansprüche	1-5,9,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06858

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
BE 421888 A		KEINE	
US 2098959 A	16-11-37	KEINE	
US 2375021 A	01-05-45	KEINE	
BE 809873 A	16-05-74	KEINE	
EP 0559509 A	08-09-93	FR 2688000 A	03-09-93
		CA 2090827 A	03-09-93
		MX 9301128 A	01-09-93
		US 5436383 A	25-07-95
EP 0441430 A	14-08-91	IT 1238085 B	05-07-93
		CA 2035798 A	08-08-91
		CN 1055303 A,B	16-10-91
		DE 69101452 D	28-04-94
		DE 69101452 T	25-08-94
		LT 1617 A,B	25-07-95
		NO 300670 B	07-07-97
		RU 2015726 C	15-07-94
		US 5143886 A	01-09-92
EP 0730906 A	11-09-96	JP 9029095 A	04-02-97
WO 9006907 A	28-06-90	DE 3841800 A	13-06-90
		CA 2005244 A	12-06-90
		EP 0448584 A	02-10-91
		ES 2044545 T	01-01-94
		JP 5502436 T	28-04-93
		SU 1836140 A	23-08-93
		US 5378350 A	03-01-95
WO 8904717 A	01-06-89	DE 3739002 A	24-05-89
		AU 2619388 A	14-06-89
		CA 1331174 A	02-08-94
		DE 3869599 D	30-04-92
		EP 0371152 A	06-06-90
		EP 0342218 A	23-11-89
		FI 893423 A,B,	14-07-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06858

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8904717 A		JP 2502180 T	19-07-90
		MX 13817 A	01-11-93
		NO 174837 B	11-04-94
		US 5013706 A	07-05-91
		US 5053580 A	01-10-91

THIS PAGE BLANK (USPTO)